

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313618

(P 2 0 0 2 - 3 1 3 6 1 8 A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H01F 1/11		H01F 1/11	B 4G018
C04B 35/40		C04B 35/40	5E040
H01F 41/02		H01F 41/02	G 5E062

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全17頁)

(21) 出願番号 特願2001-243821 (P 2001-243821)

(22) 出願日 平成13年8月10日 (2001. 8. 10)

(31) 優先権主張番号 特願2001-30364 (P 2001-30364)

(32) 優先日 平成13年2月7日 (2001. 2. 7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 尾田 悦志

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者 細川 誠一

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74) 代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

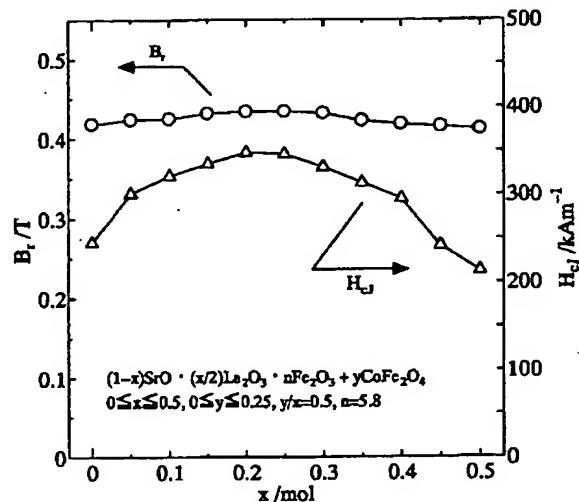
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 永久磁石、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い製造コストにて磁気特性を向上させたフェライト磁石粉末、フェライト磁石、その応用製品、およびそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 Sr、Ba、PbまたはCaの一部を、Yを含む希土類元素とBiから選択された少なくとも1種でかつ、必ずLaを含む元素で置換した、六方晶のM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトに対し、微粉碎時にスピネル型構造フェライト、六方晶のW型マグネトプランバイトフェライトを添加したフェライト磁石である。それぞれ、すでに六方晶のM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトに対して、微粉碎時に添加することで、少ないCo、Ni、Mn、Znなどの元素の添加量で、磁気特性の向上を図ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 六方晶のM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、

Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素から構成されるA、

Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素であるR、およびFe、を含有し、

A、R、Feの各々の構成比率が、

式1 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ 、
で表される式1において

$0.05 \leq x \leq 0.3$

$5.0 \leq n \leq 6.5$

である酸化物磁性材料に、

スピネル型構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、MをCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素としたとき、

式2 $MO \cdot Fe_2O_3$ 、 (MFe_2O_4)

で表される酸化物磁性材料を0.2重量%以上6.2重量%以下添加した酸化物磁性材料。

【請求項2】 六方晶のM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、

Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素から構成されるA、

Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素であるR、およびFe、を含有し、

A、R、Feの各々の構成比率が、

式1 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ 、
で表される式1において、

$0.05 \leq x \leq 0.3$

$5.0 \leq n \leq 6.5$

である酸化物磁性材料に、

六方晶のW型マグネトプランバイト型構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、MをCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素としたとき、

式3 $AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ 、 $(AM_2Fe_{16}O_{27})$

で表される酸化物磁性材料を0.6重量%以上20.8重量%以下添加した酸化物磁性材料。

【請求項3】 請求項1または2に記載の酸化物磁性材料を含むフェライト磁石粉末。

【請求項4】 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 PbO 、および $CaCO_3$ なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物で必ずLa

$_2O_3$ を含む酸化物の原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、M型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を700℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $MO \cdot Fe_2O_3$ (MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、スピネル型構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

前記M型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に前記スピネルフェライトの仮焼体を0.2重量%以上6.2重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項5】 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 PbO 、および $CaCO_3$ なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物で必ずLa₂O₃を含む酸化物の原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、マグネトプランバイト構造を有するM型フェライトの仮焼体を形成する工程と、

$SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 PbO 、および $CaCO_3$ なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ 、

(AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、W型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、前記M型フェライトの仮焼体に前記W型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を0.6重量%以上20.8重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項6】 Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の塩化物、Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素Rの塩化物で必ずLaの塩化物を含む塩化物、および、Feの塩化物が溶解したpH<6の混合溶液を用意する工程と、

前記混合溶液を800℃以上1400℃以下の加熱雰囲気中に噴霧することによって仮焼し、それによって、

$(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を700℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $MO \cdot Fe_2O_3$ (MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、スピネル型構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、前記M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に前記スピネル構造を有するフェライトの仮焼体を0.2重量%以上6.2重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項7】 Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の塩化物、Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素Rの塩化物で必ずLaの塩化物を含む塩化物、Feの塩化物が溶解したpH<6の混合溶液を用意する工程と、

前記混合溶液を800℃以上1400℃以下の加熱雰囲気中に噴霧することによって仮焼し、それによって、

$(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択され

た少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

SrCO₃、BaCO₃、PbO、およびCaCO₃なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ 、

(AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、W型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、前記M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に前記W型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を0.6重量%以上20.8重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項8】 請求項4から7の何れかに記載のフェライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体を粉砕し、空気透過法で測定した平均粒度が0.2μm以上2.0μm以下の範囲内にあるフェライト粉砕粉末を形成する工程と、

前記フェライト粉砕粉末を900℃以上1450℃以下の温度で再度仮焼する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項9】 前記元素Mの酸化物の一部または全部に置き換えて、元素Mの水酸化物を用いる請求項4から8の何れかに記載のフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項10】 前記原料混合粉末に、元素Aまたは元素Rの硫酸塩を添加することを特徴とする、請求項4、5、8または9の何れかに記載のフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項11】 前記混合溶液に、元素Aまたは元素Rの元素の硫酸塩を添加することを特徴とする、請求項6から9の何れかに記載のフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項12】 前記原料混合粉末を用意する工程、前記混合溶液を用意する工程、および前記フェライト仮焼体を粉砕する工程のうちの少なくともひとつの工程において、 B_2O_3 、および/または H_2BO_3 を添加することを特徴とする請求項4から11の何れかに記載のフェライト仮焼体の製造方法。

【請求項13】 請求項4から12の何れかに記載のフ

フェライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体を粉砕し、空気透過法で測定した平均粒度を $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内にする磁石粉末の製造方法。

【請求項14】 請求項4から12の何れかに記載のフェライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体に、 CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、および Al_2O_3 (CaO : 0.3 重量%以上 1.5 重量%以下、 SiO_2 : 0.2 重量%以上 1.0 重量%以下、 Cr_2O_3 : 0 重量%以上 5.0 重量%以下、 Al_2O_3 : 0 重量%以上 5.0 重量%以下)を添加した仮焼体混合粉末を用意する工程と、

前記仮焼体混合粉末を粉砕し、空気透過法で測定した平均粒度を $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内のフェライト粉砕粉末を形成する工程と、を包含する磁石粉末の製造方法。

【請求項15】 請求項3に記載のフェライト磁石粉末を含む磁気記録媒体。

【請求項16】 請求項13または14に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末を含む磁気記録媒体。

【請求項17】 請求項3に記載のフェライト磁石粉末を含むボンド磁石。

【請求項18】 請求項13または14に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末から作製されたボンド磁石。

【請求項19】 請求項3に記載のフェライト磁石粉末を含む焼結磁石。

【請求項20】 請求項13または14に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末から作製された焼結磁石。

【請求項21】 請求項13または14に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末に対して熱処理を施す工程と、

前記熱処理が施された磁石粉末からボンド磁石を作製する工程と、を包含する磁石の製造方法。

【請求項22】 前記熱処理を 700°C 以上 1100°C 以下の温度で実行する請求項21に記載の磁石の製造方法。

【請求項23】 請求項3に記載のフェライト磁石粉末から形成された焼結磁石であって、 CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、および Al_2O_3 を含み、それぞれの添加量が、

CaO : 0.3 重量%以上 1.5 重量%以下、

SiO_2 : 0.2 重量%以上 1.0 重量%以下、

Cr_2O_3 : 0 重量%以上 5.0 重量%以下、

Al_2O_3 : 0 重量%以上 5.0 重量%以下

である焼結磁石。

【請求項24】 請求項13または14に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末を用意する工程と、

前記磁石粉末を、濃縮、混練、磁場中成形、焼結する工程とを包含する焼結磁石の製造方法。

【請求項25】 粉砕時あるいは混練時に分散剤を固形分比率で 0.2 重量%以上 2.0 重量%以下添加する請求項24に記載の焼結磁石の製造方法。

【請求項26】 請求項17から20、または23の何れかに記載の磁石を備えた回転機。

【請求項27】 請求項1または2に記載の酸化物磁性材料を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フェライト磁石粉末、および該磁石粉末を用いた磁石、およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フェライトは二価の陽イオン金属の酸化物と三価の鉄とが作る化合物の総称であり、フェライト磁石は各種回転機やスピーカーなどの種々の用途に使用されている。フェライト磁石の材料としては、六方晶のマグネトプランバイト構造を持つSrフェライト($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)やBaフェライト($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)が広く用いられている。これらのフェライトは、酸化鉄とストロンチウム(Sr)またはバリウム(Ba)等の炭酸塩を原料とし、粉末冶金法によって比較的安価に製造される。

【0003】マグネトプランバイト構造(M型)フェライトの基本組成は、通常、 $\text{AO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学式で表現される。元素Aは二価陽イオンとなる金属であり、Sr、Ba、Pb、Caその他から選択される。

【0004】これまで、BaフェライトにおけるFeの一部をTiやZnで置換することによって、磁化が向上することが報告されている(Journal of the Magnetism Society of Japan vol.21, No.2(1997)69-72)。

【0005】さらに、BaフェライトにおけるBaの一部をLaなどの希土類元素で置換し、Feの一部をCoやZnで置換することによって、保磁力や磁化が向上することが知られている(Journal of Magnetism and Magnetic Materials vol.31-34, 1983)793-794, Bull. Acad. Sci. USSR (Transl.) phys. Sec. vol.25 (1961)1405-1408)。

【0006】一方、Srフェライトにおいては、Srの一部をLaで置換し、Feの一部をCo、Znで置換することによって、保磁力、および磁化が向上することが報告されている(国際出願番号PCT/JP98/00764、国際公開番号W098/38654)。

【0007】また、BaフェライトやSrフェライトなどの六方晶フェライトにおいて、Sr、Ba、Ca、Co、希土類元素(Yを含む)、Bi、およびFeを含有する六方晶フェライトの主相を有する磁石を製造するにあたり、前記構成元素の一部または全部を、少なくとも

Sr、BaまたはCaを含有する六方晶フェライトを主相とする粒子に添加した後、本焼成を行うことが報告されている(国際出願番号PCT/JP98/04243、国際公開番号W099/16087)。この方法によれば、少なくとも2つのキュリー温度を有する磁石を作製することができ、磁化や保磁力、保磁力の温度特性などが向上すると報告されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらのフェライト磁石においても、磁気特性の改善と低い製造コストの両方を達成することは不十分である。すなわち、Feの一部をTi、Znで置換したフェライトの場合、磁化が若干向上することが報告されているが、保磁力が顕著に減少してしまうという問題があった。また、BaまたはSrの一部をLaで、Feの一部をCo、Znで置換したフェライトの場合、保磁力、磁化などが向上することが報告されているが、Laなどの希土類元素原料やCo原料は高価であるため、これらを多量に使用すると原料コストが増加するという問題があり、製造コストが希土類磁石などと比較して相対的に低いというフェライト磁石本来の特徴を失いかねなかった。

【0009】本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、低い製造コストで磁気特性の改善を図ることができるフェライト磁石、およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は下記(1)～(27)のいずれかの構成により達成される。

【0011】(1) 六方晶のM型マグネトブランバイト構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素から構成されるA、Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素R、Fe、を含有し、A、R、Feの各々の構成比が、式1 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ で表される式1に対して

$$0.05 \leq x \leq 0.3$$

$$5.0 \leq n \leq 6.5$$

である酸化物磁性材料に、スピネル型構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、MをCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素としたとき、

$$\text{式2 } MO \cdot Fe_2O_3 \quad (MFe_2O_4)$$

で表される酸化物磁性材料を0.2重量%以上6.2重量%以下添加した酸化物磁性材料。

【0012】(2) 六方晶のM型マグネトブランバイト構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素から構成されるA、

Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素R、Fe、を含有し、A、R、Feの各々の構成比が、式1 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ で表される式1に対して

$$0.05 \leq x \leq 0.3$$

$$5.0 \leq n \leq 6.5$$

である酸化物磁性材料に、六方晶のW型マグネトブランバイト型構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、MをCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素としたとき、

$$\text{式3 } AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3 \quad (AM_2Fe_{16}O_{27})$$

で表される酸化物磁性材料を0.6重量%以上20.8重量%以下添加した酸化物磁性材料。

【0013】(3) 上記(1)または(2)の酸化物磁性材料を含むフェライト磁石粉末。

【0014】(4) $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 PbO 、および $CaCO_3$ なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物で必ず La_2O_3 を含む酸化物の原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、前記原料混合粉末を700℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $MO \cdot Fe_2O_3$ (MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、スピネル型構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、前記M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に前記スピネル構造を有するフェライトの仮焼体を0.2重量%以上6.2重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【0015】(5) $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 PbO 、および $CaCO_3$ なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Yを含む希土類元素、およびBiからなる

る群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物で必ずLa₂O₃を含む酸化物の原料粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、SrCO₃、BaCO₃、PbO、およびCaCO₃なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、W型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、前記M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に前記W型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を0.6重量%以上20.8重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【0016】(6) Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の塩化物、Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素Rの塩化物で必ずLaの塩化物を含む塩化物、Feの塩化物が溶解したpH<6の混合溶液を用意する工程と、前記混合溶液を800℃以上1400℃以下の加熱雰囲気中に噴霧することによって仮焼し、それによって、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、前記原料混合粉末を700℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $MO \cdot Fe_2O_3$ 、

(MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、スピネル構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、前記M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に前記スピネル構造を有するフェライトの仮焼体を0.2重量%以上6.2重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【0017】(7) Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の塩化物、Yを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素Rの塩化物で必ずLaの塩化物を含む塩化物、Feの塩化物が溶解したpH<6の混合溶液を用意する工程と、前記混合溶液を800℃以上1400℃以下の加熱雰囲気中に噴霧することによって仮焼し、それによって、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、SrCO₃、BaCO₃、PbO、およびCaCO₃なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、W型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、前記M型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に前記W型マグネトブランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を0.6重量%以上20.8重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【0018】(8) 上記(4)～(7)に記載のフェライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体を粉碎し、空気透過法で測定した平均粒度が0.2μm以上2.0μm以下の範囲内にあるフェライト粉碎粉末を形成する工程と、前記フェライト粉碎粉末を900℃以上1450℃以下の温度で再度仮焼する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

【0019】(9) 前記元素Mの酸化物の一部または全部に置き換えて、元素Mの水酸化物を用いる上記

(4)～(8)に記載のフェライト仮焼体の製造方法。
 【0020】(10) 前記原料混合粉末に、元素Aまたは元素Rの硫酸塩を添加することを特徴とする、上記(4)、(5)、(8)または(9)に記載のフェライト仮焼体の製造方法。

【0021】(11) 前記混合溶液に、元素Aまたは元素Rの元素の硫酸塩を添加することを特徴とする、上記(6)～(9)に記載のフェライト仮焼体の製造方法。

【0022】(12) 前記原料混合粉末を用意する工程、前記混合溶液を用意する工程、および前記フェライト仮焼体を粉砕する工程のうちの少なくともひとつの工程において、 B_2O_3 、および/または H_3BO_3 を添加することを特徴とする上記(4)～(11)に記載のフェライト仮焼体の製造方法。

【0023】(13) 上記(4)～(12)に記載のフェライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体を粉砕し、空気透過法で測定した平均粒度を $0.2\mu m$ 以上 $2.0\mu m$ 以下の範囲にする磁石粉末の製造方法。

【0024】(14) 上記(4)～(12)に記載のフェライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体に、 CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、および Al_2O_3 (CaO : 0.3 重量%以上 1.5 重量%以下、 SiO_2 : 0.2 重量%以上 1.0 重量%以下、 Cr_2O_3 : 0 重量%以上 5.0 重量%以下、 Al_2O_3 : 0 重量%以上 5.0 重量%以下)を添加した仮焼体混合粉末を用意する工程と、前記仮焼体混合粉末を粉砕し、空気透過法で測定した平均粒度を $0.2\mu m$ 以上 $2.0\mu m$ 以下の範囲内のフェライト粉砕粉末を形成する工程と、を包含する磁石粉末の製造方法。

【0025】(15) 上記(3)のフェライト磁石粉末を含む磁気記録媒体。

【0026】(16) 上記(13)または(14)の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末を含む磁気記録媒体。

【0027】(17) 上記(3)のフェライト磁石粉末を含むボンド磁石。

【0028】(18) 上記(13)または(14)の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末から作製されたボンド磁石。

【0029】(19) 上記(3)のフェライト磁石粉末を含む焼結磁石。

【0030】(20) 上記(13)または(14)の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末から作製された焼結磁石。

【0031】(21) 上記(13)または(14)の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末に対して熱処理を施す工程と、前記熱処理が施された磁石粉末からボンド磁石を作製する工程と、を包含する磁石の製

造方法。

【0032】(22) 上記(21)の磁石の製造方法において、前記熱処理を $700^\circ C$ 以上 $1100^\circ C$ 以下の温度で実行する。

【0033】(23) 上記(3)のフェライト磁石粉末から形成された焼結磁石であって、 CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、および Al_2O_3 を含み、それぞれの添加量が、

CaO : 0.3 重量%以上 1.5 重量%以下、
 SiO_2 : 0.2 重量%以上 1.0 重量%以下、
 Cr_2O_3 : 0 重量%以上 5.0 重量%以下、
 Al_2O_3 : 0 重量%以上 5.0 重量%以下
 である焼結磁石。

【0034】(24) 上記(13)または(14)の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末を用意する工程と、前記磁石粉末を、濃縮、混練、磁場中成形、焼結する工程とを包含する焼結磁石の製造方法。

【0035】(25) 上記(24)の焼結磁石の製造方法において、粉砕時あるいは混練時に分散剤を固相分比率で 0.2 重量%以上 2.0 重量%以下添加する。

【0036】(26) 上記(17)～(20)、または(23)に記載の磁石を備えた回転機。

【0037】(27) 上記(1)または(2)の酸化物磁性材料を含む薄膜磁性層を有する磁気記録媒体。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明では、六方晶のM型マグネトプランバイト構造フェライト($AO \cdot 6Fe_2O_3$; AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素)において、元素Aの一部を元素R(RはYを含む希土類元素、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素)で置換したものに、スピネル型構造フェライト($MO \cdot Fe_2O_3$)を添加する。

【0039】また、本発明では、六方晶のM型マグネトプランバイト構造フェライト($AO \cdot 6Fe_2O_3$)において、元素Aの一部を元素Rで置換したものに、六方晶のW型マグネトプランバイトフェライト($AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$)を添加する。ここで、元素MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素である。

【0040】従来、Feの一部をCoやMn等の2価イオンで置換したり、BaまたはSr等の一部をLa等の3価イオンで置換する場合は、電荷補償の観点から、Feの一部の置換、および、BaまたはSr等の一部の置換を同時に行うことが必要であり、かつ両置換元素による置換は、電荷補償がなされるためには、一定の割合で行われることが必要であると考えられていた。

【0041】本発明者は、この技術常識に束縛されることなく、電荷補償が完全になされないような状態、すなわち、元素Aの一部を元素Rで置換する量に比べて、F

eの一部を元素Mで置換する量が大幅に少ない状態、または置換しない状態でも、六方晶のM型マグネトプランバイト構造フェライトが得られることを見出して、本発明を想到するに至った。

【0042】すなわち、従来の電荷補償の概念から解き放たれたことにより、元素Aの一部を元素Rで置換しただけでも、オルソフェライト (RFeO_3) やヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) などの異相が生成しない六方晶のM型マグネトプランバイト構造フェライトが得られ、これにスピネル型構造フェライト、六方晶のW型マグネトプランバイトフェライトを添加することによって、従来の電荷補償を行っている場合と同様の効果が得られ、かつその添加量も、従来の電荷補償がなされるために必要であった元素Mの添加量よりも、大幅に少なくできることを見出し、本発明を想到するに至った。

【0043】なお、電荷補償の概念とは別に、各置換元素の割合によっては磁気特性の悪化を招く場合があるので、各置換元素を最適な割合で添加する必要がある。本発明では、最適な添加割合になるように、所定量の各置換元素を添加し、製造方法、組成、添加物などを最適化することによって、磁気特性の向上に成功した。

【0044】本発明の酸化物磁性材料は、
式1 $(1-x)\text{AO} \cdot (x/2)\text{R}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$
で表される実質的にM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトに、

式2 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($=\text{MFe}_2\text{O}_4$)

で表されるスピネル型構造フェライト、および/または

式3 $\text{AO} \cdot 2\text{MO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($=\text{AM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$)

で表されるW型マグネトプランバイトフェライトを添加して得られるフェライトである。その存在形態は、仮焼体、磁石粉末、ボンド磁石、焼結磁石、磁気記録媒体などの種々の態様を取り得る。

【0045】元素Aとして、Ba、Pb、またはCaを選択した場合に比べ、Srを選択した場合の方が磁気特性の改善が顕著である。このため、元素AとしてはSrを必須成分として選択することが望ましい。ただし、用途によっては、低コストという観点からBaなどを選択する方が有利である。

【0046】元素Rとしては、Laを選択した場合が最も磁気特性の改善が顕著である。このため、元素RとしてはLaのみを選択することが望ましい。ただし、用途によっては、低コストという観点から、Laを必須として、Yを含む希土類元素とBiなども選択する方が有利である。

【0047】元素Mは、上述したように、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素である。元素MとしてZnを選択した場合は飽和磁化が向上し、Co、Ni、およびMnを選択した場合は異方性磁界が向上する。特にCoを選択した場合

は、異方性磁界の向上が顕著になる。異方性磁界は保磁力の理論的上限値を示すものであるため、異方性磁界を向上させることは、保磁力の増加にとって重要である。

【0048】上記式1において、x、およびnはモル比を表し、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq n \leq 6$ 、5の関係式が満足される。xの好ましい範囲は、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、であり、さらに好ましい範囲は、 $0.05 \leq x \leq 0.25$ である。一方、nの好ましい範囲は、 $5.5 \leq n \leq 6.5$ であり、さらに好ましい範囲は、 $5.8 \leq n \leq 6.3$ である。

【0049】上記式1において、xが上記範囲よりも小さすぎると、元素Rによる元素Aの置換量が小さくなり、磁気特性の向上が小さくなる。逆に、xが上記範囲よりも大きすぎると、磁気特性が劣化するうえ、コストが上昇してしまう。また、上記式1で表されるフェライトを生成する段階でオルソフェライトやヘマタイトなどの異相が生成し、後の2度目の仮焼、および/または焼結による熟処理に粒成長を引き起こすなどして、磁気特性が悪化する。

【0050】一方、nが小さすぎると元素Aを含む非磁性相が増加し、逆にnが大きすぎると、ヘマタイトなどが増加するため、磁気特性が悪化してしまう。

【0051】上記式1で表されるM型マグネトプランバイトフェライトに添加する、上記式2で表されるスピネル構造フェライトの量は、0.2重量%以上6.2重量%以下である。スピネル構造フェライトの好ましい添加量は、0.2重量%以上4.8重量%以下であり、さらに好ましい添加量は、0.3重量%以上4.1重量%以下である。

【0052】上記式1で表されるM型マグネトプランバイトフェライトに添加する、上記式3で表されるW型マグネトプランバイトフェライトの量は、0.6重量%以上20.8重量%以下である。W型マグネトプランバイトフェライトの好ましい添加量は、0.6重量%以上15.7重量%以下であり、さらに好ましい添加量は、1.0重量%以上13.5重量%以下である。

【0053】スピネル構造フェライト、および/またはW型マグネトプランバイトフェライトの添加量が少なすぎると、添加の効果も小さいため、磁気特性の向上が小さくなる。また、逆に添加量が大きすぎると、磁気特性が悪化するうえ、コストが上昇してしまう。

【0054】更に、上記式1で表されるM型マグネトプランバイトフェライト1モルに対するスピネル構造フェライト、およびW型マグネトプランバイトフェライト中の元素M換算添加モル量を、それぞれ、y、およびy'とした場合、y/x、およびy'/xが小さすぎると、添加の効果も小さいため、磁気特性の向上が小さくなる。逆に、y/x、およびy'/xが大きすぎると、磁気特性が悪化するうえ、コストが上昇してしまう。故に、 y/x 、および y'/x は、 $0.2 \leq y/x \leq 1$ 。

0、0. $2 \leq y' / x \leq 1$. 0を満足することが好ましく、0. $3 \leq y' / x \leq 0.8$ 、0. $3 \leq y' / x \leq 0.8$ を満足することが更に好ましい。

【0055】次に、本発明による磁石粉末の製造方法の一例を説明する。

【0056】まず、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 PbO 、または CaCO_3 の粉末と Fe_2O_3 の粉末とを(1-0.05):5.0から(1-0.3):6.5の範囲のモル比で混合する。このとき、Yを含む希土類元素の酸化物、およびBi₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種の酸化物で、必ずLa₂O₃を含む酸化物の原料粉末を原料粉末に添加する。

【0057】Yを含む希土類元素、および/またはBiの添加は、このように各々の酸化物粉末として添加することができるが、後の仮焼の工程で酸化物となる化合物(例えば炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、塩化物など)の粉末や溶液を添加することもできる。また、Sr、Ba、Pb、Ca、Yを含む希土類元素、Bi、およびFeからなる群から選択された少なくとも2種の元素から構成された化合物を添加してもよい。

【0058】上記粉末に対して、必要に応じてホウ素化合物(B₂O₃やH₃BO₃等)を添加してもよい。また、上記原料粉末の一部にSr、Ba、Pb、Ca、Y、希土類元素、Bi、およびFeからなる群から選択された少なくとも1種の元素の硫酸塩を用いてもよい。これらの添加物を用いることにより、仮焼時のM型マグネトブランバイト構造フェライト相への反応性の向上や粒成長の抑制等により磁気特性が向上する。この効果は、これまでM型マグネトブランバイト構造フェライト単相が得られず、良好な磁気特性が得られないと考えられていた

前記式1における $n > 6$ の範囲において顕著である。

【0059】上記粉末に対して、必要に応じてBaCl₂等を含む他の化合物を3重量%程度添加してもよい。

【0060】上記の原料粉末の他に、必要に応じて他の化合物、例えばSi、Ca、Pb、Al、Ga、Cr、Sn、In、Co、Ni、Ti、Mn、Cu、Ge、V、Nb、Zr、Li、Mo、Bi、希土類元素(Yを含む)等を含む化合物を3重量%以下程度添加してもよい。また、微量であれば不可避成分等の不純物を含有していてもよい。

【0061】なお、本願明細書において、原料混合粉末を用意する工程とは、上記のような原料混合粉末を最初から作製する場合のみならず、第三者によって作製された原料混合粉末を購入して用いる場合や第三者によって作製された粉末を混合する場合をも広く含むものとする。

【0062】混合された原料粉末は、次に、バッチ炉、連続炉、ロータリーキルン等を用いて1100℃以上1450℃以下の温度に加熱され、固相反応によってM型マグネトブランバイト構造フェライト化合物を形成す

る。本願明細書では、このプロセスを「仮焼」と呼び、得られた化合物を「仮焼体」と呼ぶ。仮焼時間は、1秒以上10時間以下程度行えばよく、好ましくは0.5時間以上3時間以下行えばよい。仮焼工程では、温度の上昇とともに固相反応によりフェライト相が形成され、約1100℃で完了するが、この温度以下では、未反応のヘマタイトが残存しているため、磁石特性が悪化する。1100℃を超えると本発明の効果が発生するが、仮焼温度が1100℃以上1150℃以下では本発明の効果が小さく、これより温度が上昇するとともに効果が大きくなる。また、仮焼温度が1350℃を超えると、結晶粒が成長しすぎ、粉碎工程において粉碎に多大な時間を要することになるなど不都合が生じるおそれがある。以上のことから、仮焼温度は1150℃以上1350℃以下という温度範囲に設定することが好ましい。

【0063】本発明に係わるM型マグネトブランバイト構造フェライト仮焼体は、原料成分の溶解した混合溶液を加熱雰囲気中に噴霧し、それによって仮焼を行う噴霧熱分解法によって作製することもできる。この場合、上記混合溶液は、Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の塩化物と、Yを含む希土類元素とBiの塩化物から選択された少なくとも1種の元素の塩化物で必ずLaの塩化物を含むものと、Feの塩化物とを溶解することによって作製される。

【0064】以下、噴霧熱分解法によってフェライト仮焼体の粉末を作製する方法の一例を説明する。

【0065】まず、塩化ストロンチウム、および塩化第一鉄溶液を、SrとFeの元素比がモル比で、(1-0.05):10.0から(1-0.3):13.0の範囲となるように混合する。このとき、Laの塩化物溶液を上記混合溶液に添加し、噴霧溶液を作製する。

【0066】噴霧溶液は、以下に示す各原料元素群のそれぞれについて、塩化物溶液を作製し、それらを混合することによって作製することができる。

【0067】1. Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、または酸化物。

【0068】2. Yを含む希土類元素、およびBiからなる群のから選択された少なくとも1種の元素で必ずLaを含む元素Rの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、または酸化物。

【0069】噴霧溶液は、上述のように、各原料元素の塩化物溶液を混合することによって作製してもよいが、塩化第一鉄溶液に対して、上記の原料化合物を直接に溶解して作製することも効率的である。

【0070】塩化第一鉄溶液としては、製鉄所の圧延工程において鋼板等の酸洗を行う際に生じる廃酸を用いることも可能である。

【0071】噴霧溶液には、必要に応じてホウ素化合物

10

20

30

40

50

(B_2O_3 、 H_3BO_3 等)を含む他の化合物を0.3重量%程度や他の化合物、例えばSi、Ca、Pb、Al、Ga、Cr、Sn、In、Co、Ni、Ti、Mn、Cu、Ge、V、Nb、Zr、Li、Mo、Bi、希土類元素(Yを含む)等を含む化合物を3重量%以下程度添加してもよい。また、微量であれば不可避成分等の不純物を含有していてもよい。

【0072】作製した噴霧溶液を、焙焼炉等を用いた800℃以上1400℃以下の加熱雰囲気中に噴霧することによって、乾燥、および仮焼を同時に行い、M型マグネトブランバイト構造フェライト仮焼体を形成する。加熱雰囲気の温度が低すぎると未反応のヘマタイトなどが残存し、逆に高すぎるとマグネタイトが生成したり、形成されたフェライト仮焼体の組成ずれが起こりやすくなる。加熱雰囲気の温度は900℃以上1300℃以下の範囲が好ましく、さらに好ましくは1000℃以上1200℃以下である。

【0073】上記粉溶液の仮焼は、製鉄所内の塩酸回収装置を用いて行えば、効率的に噴霧熱分解による仮焼体を作製することができる。

【0074】これらの仮焼工程によって得られた仮焼体は、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ 、(AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素とBiから選択された少なくとも1種の元素で必ずLaを含むもの)で表され、実質的にM型マグネトブランバイト構造を有するフェライトである。

【0075】ここで、この仮焼体に添加するスピネル型構造フェライト、六方晶のW型マグネトブランバイトフェライトの製造方法について説明する。まず、スピネル型構造フェライトを製造する場合は、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素Mの酸化物粉末と Fe_2O_3 の粉末とをほぼ1:1のモル比で、六方晶のW型マグネトブランバイトフェライトを製造する場合は、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 PbO 、または $CaCO_3$ の粉末とCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物粉末と Fe_2O_3 の粉末とをほぼ1:2:8のモル比で混合する。

【0076】上記元素Mの添加は、このように各々の酸化物粉末として添加することができるが、後の仮焼の工程で酸化物となる化合物(例えば炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、塩化物など)の粉末や溶液を添加することもできる。また、Sr、Ba、Pb、Ca、Co、Ni、Mn、Zn、およびFeからなる群から選択された少なくとも2種の元素から構成された化合物を添加してもよい。

【0077】上記元素Mの酸化物は、その一部または全部を元素Mの水酸化物で置き換えてもよい。これらの水酸化物には元素Mの水和酸化物や酸化水酸化物と考えら

れるものもある。例えば元素MがCoの場合は、元素Mの水酸化物として $Co(OH)_2$ 、および/または $Co(OH)_3$ 等の水酸化コバルトを用いることができる。なお、 $Co(OH)_2$ はCoの水和酸化物と考えられているものである。特に水酸化コバルトを用いた場合は磁気特性の向上効果が得られる。この効果は、これまでM型マグネトブランバイト構造フェライト単相が得られず、良好な磁気特性が得られないと考えられていた前記式1における $n > 6$ の範囲において顕著である。

【0078】上記粉末に対して、必要に応じてホウ素化合物(B_2O_3 、 H_3BO_3 等)を含む他の化合物を1重量%程度、 $BaCl_2$ 等を含む他の化合物を3重量%程度添加してもよい。

【0079】上記の原料粉末の他に、必要に応じて他の化合物、例えばSi、Ca、Pb、Al、Ga、Cr、Sn、In、Co、Ni、Ti、Mn、Cu、Ge、V、Nb、Zr、Li、Mo、Bi、希土類元素(Yを含む)等を含む化合物を3重量%以下程度添加してもよい。また、微量であれば不可避成分等の不純物を含有していてもよい。

【0080】混合された原料粉末を、バッチ炉、連続炉、ロータリーキルン等を用いて700℃以上1450℃以下の温度で仮焼することでスピネル型構造フェライト仮焼体を、1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼することで六方晶のW型マグネトブランバイトフェライト仮焼体を得ることができる。

【0081】上記M型マグネトブランバイトフェライト仮焼体に、スピネル型構造フェライトまたは六方晶のW型マグネトブランバイトフェライトを添加して、粉碎、および/または解砕する粉碎工程によって本実施形態のフェライト磁石粉末を得ることができる。その平均粒度は、好ましくは2.0μm以下、より好ましくは0.2μm以上1μm以下の範囲内にある。平均粒度のさらに好ましい範囲は、0.4μm以上0.9μm以下である。なお、これらの平均粒度は空気透過法によって測定したものである。

【0082】ここで、より均一なフェライト磁石粉末を得るため、得られたフェライト磁石粉末を再度仮焼し、粉碎、および/または解砕してもよい。

【0083】この2回目の仮焼の仮焼温度は、第1段仮焼ですでに各フェライトの構造が生成されていることから、第1段仮焼に比べて低温でもよく、900℃以上1450℃以下の温度範囲で行うが、結晶粒の成長を抑えるためにも、900℃以上1200℃以下の温度範囲であることが望ましい。また、仮焼時間は、1秒以上10時間以下程度行えばよく、好ましくは0.5時間以上3時間以下行えばよい。

【0084】なお、上記フェライト磁石粉末に対して熱処理を施し、フレキシビリティのあるゴムや硬質軽量のプラスチックなどの各種バインダと混ぜ固めて、ボンド

磁石を作製することもできる。この場合、本発明の磁石粉末をバインダと混練した後、成形加工を行う。混練時には、公知の各種分散剤、および界面活性剤を、固形分比率で0.2重量%以上2.0重量%以下添加することが好ましい。成形加工は、射出成形、押し出し成形、ロール成形等の方法によって磁場中または無磁場中で実行される。

【0085】上記熱処理は、仮焼体の粉碎工程時に仮焼体粒子に導入された結晶歪を除去するために行われる。

700℃以上の熱処理により、仮焼体粒子中の結晶歪は緩和されて保磁力が回復する。しかし、1100℃以上の熱処理では、粉末の粒成長が起こり始めるために保磁力が低下する。一方、磁化は1000℃までは保磁力とともに上昇するが、この温度以上では配向度が低下し、磁化が減少する。この理由としては、粉末粒子同士の融着が起こることが考えられる。以上のことから、上記熱処理は、700℃以上1100℃以下の温度範囲で1秒以上3時間以下行うことが好ましい。熱処理温度のより好ましい範囲は、900℃以上1000℃以下である。

【0086】なお、上記フェライト磁石粉末に対して熱処理を施した後、公知の各種バインダと混練して塗布することによって、塗布型の磁気記録媒体を作製することができる。

【0087】次に、本発明のフェライト磁石の製造方法を説明する。

【0088】まず、前述の方法によって、M型マグネトプランバイトフェライト仮焼体と、スピネル型構造フェライト仮焼体またはW型マグネトプランバイトフェライト仮焼体を製造する。次に、M型マグネトプランバイトフェライト仮焼体に、スピネル型構造フェライト仮焼体またはW型マグネトプランバイトフェライト仮焼体を添加して、振動ミル、ボールミルおよび/またはアトライターを用いた微粉碎工程によって、仮焼体を微粒子に粉碎する。微粒子の平均粒度は0.4μm以上0.9μm以下（空気透過法）にすることが好ましい。微粉碎工程は、乾式粉碎（1μmを超える粗粉碎）と湿式粉碎（1μm以下の微粉碎）とを組み合わせる行うことが好ましい。

【0089】ここで、より均一なフェライト磁石粉末を得るため、得られたフェライト磁石粉末を再び仮焼し、粉碎、および/または解砕してもよい。

【0090】微粉碎工程時に、磁気特性の改善の目的で、仮焼体にCaO、SiO₂、Cr₂O₃、およびAl₂O₃（CaO：0.3重量%以上1.5重量%以下、SiO₂：0.2重量%以上1.0重量%以下、Cr₂O₃：0重量%以上5.0重量%以下、Al₂O₃：0重量%以上5.0重量%以下）などを添加してもよい。

【0091】湿式粉碎に際しては、水などの水系溶媒や種々の非水系溶媒を用いることができる。湿式粉碎に際して、溶媒と仮焼体粉末とが混合したスラリーが生成さ

れる。スラリーには公知の各種分散剤、および界面活性剤を固形分比率で0.2重量%以上2.0重量%以下添加することが好ましい。この微粉碎工程時に、Bi₂O₃等を含む他の化合物を1重量%以下程度添加してもよい。

【0092】その後、スラリー中の溶媒を除去しながら、磁場中または無磁場中でプレス成形する。プレス成形の後、脱脂工程、焼結工程、加工工程、洗浄工程、検査工程などの公知の製造プロセスを経て、最終的にフェライト磁石の製品が完成する。焼結工程は、空气中で例えば1100℃以上1250℃以下の温度範囲で、0.5時間以上2時間以下の間で行えばよい。焼結工程で得られる焼結磁石の平均粒度は、例えば0.5μm以上2.0μm以下である。

【0093】本発明の回転機は、上記の方法によって製造されたフェライト磁石を備えている点に特徴を有しており、その具体的構造自体は公知の回転機と同様のものである。よい。

【0094】また、本発明の磁気記録媒体に用いられる薄膜磁性層の形成には、スパッタ法を用いることが好ましい。スパッタのためのターゲットには上記フェライト磁石を用いてもよい。また、各元素の酸化物をターゲットとして用いてもよい。スパッタ法で形成した薄膜に対して熱処理を施すことによって、本発明のフェライトの薄膜磁性層を作製することができる。

【0095】また、本発明のフェライト磁石の製造方法の特徴として、まず(1-x)AO・(x/2)R₂O₃・nFe₂O₃（AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素とBiから選択された少なくとも1種の元素で必ずLaを含むもの）で表され、M型マグネトプランバイト構造を有するフェライトを主相とする磁性体を作製してから、微粉碎時にスピネル型構造フェライト、六方晶のW型マグネトプランバイトフェライトを添加するため、母体であるM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトが一定の組成の材料であっても、微粉碎時の添加物の添加量を適宜変えることにより、簡便に、広範囲の磁気特性を持つフェライト磁石を製造し分けることができ、多様な磁気特性を持つフェライト磁石を製造する製造工程にとって、大変有利である。

【0096】

【実施例】（実施例1）まず、(1-x)SrO・(x/2)La₂O₃・nFe₂O₃の組成において、x=0.2、n=5.8となるようにSrCO₃粉末、La₂O₃粉末、およびFe₂O₃粉末の各種原料粉末を配合する。得られた原料粉末を湿式ボールミルで4時間粉碎し、乾燥して整粒した。その後、大気中において1300℃で3時間仮焼し、それによって仮焼体磁石粉末を作製した。

【0097】これらの仮焼体磁石粉末に対し、X線回折

で分析したところ、M型フェライト単相が生成されており、オルソフェライト相やヘマタイト相の存在は確認されなかった。

【0098】一方、 $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Co-S)、 $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ni-S)、 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Mn-S) または $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Zn-S) の組成になるように、 Fe_2O_3 粉末、および、CoO 粉末、NiO 粉末、 Mn_2O_3 粉末、および ZnO 粉末の各種原料粉末を配合した。得られた原料粉末を湿式ボールミルで4時間粉碎し、乾燥して整粒した。その後、大気中において

850℃で3時間仮焼し、それによってスピネルフェライト仮焼体磁石粉末を作製した。

【0099】これらのスピネルフェライト仮焼体粉末に対し、X線回折で分析したところ、スピネル型フェライト単相が生成されていた。

【0100】次に、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末1モルに対するスピネルフェライト仮焼体粉末中の元素M換算添加量 y が、 $y=0.1$ ($y/x=0.5$) を満足するように、Co-S 仮焼体磁石粉末を2.3重量% (サンプル1)、Ni-S 仮焼体磁石粉末2.3重量% (サンプル2)、Mn-S 仮焼体磁石粉末2.2重量% (サンプル3)、Zn-S 仮焼体磁石粉末2.5重量% (サンプル4)、Co-S 仮焼体磁石粉末1.1重量%とNi-S 仮焼体磁石粉末1.1重量% (サンプル5)、Co-S 仮焼体磁石粉末1.1重量%とMn-S 仮焼体磁石粉末1.1重量% (サンプル6)、およびCo-S 仮焼体磁石粉末1.1重量%とZn-S 仮焼体磁石粉末1.2重

量% (サンプル7) を添加した。

【0101】これらに加えて CaCO_3 粉末を0.7重量%、 SiO_2 粉末を0.4重量%添加し、水を溶媒とした湿式ボールミルで、空気透過法による平均粒度が0.55 μm 程度になるまで微粉碎した。

【0102】その後、微粉碎スラリー中の溶媒を除去しながら磁場中でプレス成形した。成形体を大気中、1200℃で30分間焼結し、焼結磁石を作製した。

【0103】また、比較例として、元素Mを添加しない試料 (比較例1) も作製した。これらに加えて CaCO_3 粉末を0.7重量%、 SiO_2 粉末を0.4重量%添加し、水を溶媒とした湿式ボールミルで、空気透過法による平均粒度が0.55 μm 程度になるまで微粉碎した。その後、微粉碎スラリー中の溶媒を除去しながら磁場中でプレス成形した。成形体を大気中、1200℃で30分間焼結し、焼結磁石を作製した。また、比較例として、 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成において、 $n=5.8$ となるように、上記と同様の方法で焼結磁石を作製した (比較例2)。

【0104】得られた焼結磁石について、その飽和磁化 (J_s)、在留磁束密度 (B_r)、保磁力 (H_c)、磁気的配向度 (B_r/J_s)、および角型性 (H_k/H_c) を測定した。その測定結果を表1に示す。表1から明らかにように、比較例1、および2に比べて、本発明のサンプル1~7はそれぞれ磁気特性が向上している。

【0105】

【表1】

サンプル	J_s (T)	B_r (T)	H_c (kA/m)	B_r/J_s	H_k/H_c
1	0.447	0.434	348	0.97	0.96
2	0.442	0.430	327	0.97	0.95
3	0.446	0.431	335	0.97	0.96
4	0.460	0.444	234	0.97	0.95
5	0.444	0.431	334	0.97	0.95
6	0.448	0.433	341	0.97	0.96
7	0.455	0.440	256	0.97	0.95
比較例1	0.451	0.437	251	0.97	0.96
比較例2	0.431	0.418	245	0.97	0.95

【0106】(実施例2) まず、実施例1と同様にし、 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成において、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $n=5.8$ となるようなM型仮焼体磁石粉末と、Co-S 仮焼体磁石粉末を作製した。

【0107】次に、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末1モルに対するCo-S 仮焼体粉末中のCo換算添加量 y が、 $0 \leq y \leq 0.5$ ($y/x=0.5$) となるように、Co-S 仮焼体粉末を添加し、その後は実施例1と同様に焼結体を作製した。

【0108】得られた焼結磁石について、その B_r 、お

よび H_c を測定した。その測定結果を図1に示す。図1から明らかにように、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ の範囲で B_r 、および H_c が向上していることがわかる。

【0109】上記方法と同様にし、Ni-S 仮焼体磁石粉末、Mn-S 仮焼体磁石粉末、および Zn-S 仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ の範囲で、Ni-S 仮焼体磁石粉末、および Mn-S 仮焼体磁石粉末では、 B_r 、および H_c が、Zn-S 仮焼体磁石粉末では B_r が向上した。

【0110】(実施例3) まず、実施例1と同様にし、 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成において、 $x=0.2$ 、 $n=5.8$ となるよ

うなM型フェライト仮焼体磁石粉末と、Co-S仮焼体磁石粉末を作製した。

【0111】次に、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末1モルに対するCo-S仮焼体粉末中のCo換算添加量 y が、 $0 \leq y \leq 0.22$ ($0 \leq y/x \leq 1.1$)となるように、Co-S仮焼体粉末を添加し、その後は実施例1と同様にして焼結体を作製した。

【0112】得られた焼結磁石について、その B_r 、および H_{cJ} を測定した。その測定結果を図2に示す。図2から明らかなように、 $0.2 \leq y/x \leq 0.8$ の範囲で H_{cJ} が向上していることがわかる。

【0113】上記方法と同様にして、Ni-S仮焼体磁石粉末、Mn-S仮焼体磁石粉末、およびZn-S仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、同じ y/x の範囲で、Ni-S仮焼体磁石粉末、およびMn-S仮焼体磁石粉末添加ではCo-S仮焼体粉末と同様の結果が、Zn-S仮焼体磁石粉末添加では B_r の向上が確認された。

【0114】(実施例4) $(1-x)SrO \cdot (x/2)La_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ の組成において、 $x=0.2, 4.6 \leq n \leq 7.0$ となるように配合した以外は、実施例1と同様にして仮焼体磁石粉末を作製し、この仮焼体磁石粉末から、実施例1のサンプル1と同様にして焼結体を作製した。

【0115】得られた焼結磁石について、その B_r 、および H_{cJ} を測定した。その測定結果を図3に示す。図3から明らかなように、 $5.0 \leq n \leq 6.5$ の範囲で B_r 、および H_{cJ} が向上していることがわかる。

【0116】上記方法と同様にして、Ni-S仮焼体磁石粉末、Mn-S仮焼体磁石粉末、およびZn-S仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、同じ n の範囲で、Ni-S仮焼体磁石粉末、およびMn-S仮焼体磁石粉末添加ではCo-S仮焼体磁石粉末と同様の結果が、Zn-S仮焼体磁石粉末添加では B_r の向上が確認された。

【0117】(実施例5) まず、実施例1と同様にし、 $(1-x)SrO \cdot (x/2)La_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ の組成において、 $x=0.2, n=5.8$ となるようなM型フェライト仮焼体磁石粉末を作製した。

【0118】一方、 $SrO \cdot 2CoO \cdot 8Fe_2O_3$ (C

o-W)、 $SrO \cdot 2NiO \cdot 8Fe_2O_3$ (Ni-W)、 $SrO \cdot 2MnO \cdot 8Fe_2O_3$ (Mn-W) または $SrO \cdot 2ZnO \cdot 8Fe_2O_3$ (Zn-W) の組成になるように、 $SrCO_3$ 粉末、 Fe_2O_3 粉末、および、CoO粉末、NiO粉末、 Mn_2O_3 粉末、およびZnO粉末の各種原料粉末を配合した。得られた原料粉末を湿式ボールミルで4時間粉碎し、乾燥して整粒した。その後、大気中において1300℃で3時間仮焼し、それによってW型フェライト仮焼体磁石粉末を作製した。

【0119】これらのW型フェライト仮焼体粉末に対し、X線回折で分析したところ、W型フェライト単相であった。

【0120】次に、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末1モルに対するスピネルフェライト仮焼体粉末中の元素M換算添加量 y' が $y'=0.1$ ($y'/x=0.5$)となるように、Co-W仮焼体磁石粉末を7.3重量% (サンプル8)、Ni-W仮焼体磁石粉末7.3重量% (サンプル9)、Mn-W仮焼体磁石粉末7.3重量% (サンプル10)、Zn-W仮焼体磁石粉末7.4重量% (サンプル11)、Co-W仮焼体磁石粉末3.7重量%とNi-W仮焼体磁石粉末3.7重量% (サンプル12)、Co-W仮焼体磁石粉末3.7重量%とMn-W仮焼体磁石粉末3.7重量% (サンプル13)、およびCo-W仮焼体磁石粉末3.7重量%とZn-W仮焼体磁石粉末3.7重量% (サンプル14)を添加した。これらに加えて $CaCO_3$ 粉末を0.7重量%、 SiO_2 粉末を0.4重量%添加し、水を溶媒とした湿式ボールミルで、空気透過法による平均粒度が $0.55 \mu m$ 程度になるまで微粉碎した。その後、微粉碎スラリー中の溶媒を除去しながら磁場でプレス成形した。成形体を大気中、1200℃で30分間焼結し、焼結磁石を作製した。

【0121】得られた焼結磁石について、その飽和磁化(J_s)、在留磁束密度(B_r)、保磁力(H_{cJ})、磁気的配向度(B_r/J_s)、および角型性(H_{cJ}/H_{cJ})を測定した。その測定結果を表2に示す。表2から明らかなように、実施例1の比較例1、および2に比べて、本発明のサンプル8~14はそれぞれ磁気特性が向上している。

【0122】

【表2】

サンプル	J_s (T)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	B_r/J_s	H_{cJ}/H_{cJ}
8	0.454	0.439	301	0.97	0.97
9	0.447	0.433	287	0.97	0.96
10	0.444	0.432	293	0.97	0.97
11	0.473	0.481	218	0.97	0.96
12	0.444	0.432	289	0.97	0.96
13	0.444	0.432	296	0.97	0.97
14	0.460	0.447	231	0.97	0.95

【0123】(実施例6) まず、実施例1と同様にし、 $(1-x)SrO \cdot (x/2)La_2O_3 \cdot nFe_2$

O₃の組成において、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $n = 5.8$ となるようなM型仮焼体磁石粉末を作製した。

【0124】また、実施例5と同様にして、Co-W仮焼体磁石粉末を作製した。

【0125】次に、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末1モルに対するCo-W仮焼体粉末中のCo換算添加量 y' 、 $0 \leq y' \cdot 0.5$ ($y' / x = 0.5$)となるように、Co-W仮焼体粉末を添加し、その後は実施例5と同様にして焼結体を作製した。

【0126】得られた焼結磁石について、その B_r 、および H_{cJ} を測定した。その測定結果を図4に示す。図4から明らかなように、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ の範囲で B_r 、および H_{cJ} が向上していることがわかる。

【0127】上記方法と同様にして、Ni-W仮焼体磁石粉末、Mn-W仮焼体磁石粉末、およびZn-W仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ の範囲で、Ni-W仮焼体磁石粉末、およびMn-W仮焼体磁石粉末では、 B_r 、および H_{cJ} が、Zn-W仮焼体磁石粉末では B_r が向上した。

【0128】(実施例7) まず、実施例1と同様にして、 $(1-x)SrO \cdot (x/2)La_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ の組成において、 $x = 0.2$ 、 $n = 5.8$ となるようなM型フェライト仮焼体磁石粉末を作製した。

【0129】また、実施例5と同様にして、Co-W仮焼体磁石粉末を作製した。

【0130】次に、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末1モルに対するCo-W仮焼体粉末中のCo換算添加量 y' が、 $0 \leq y' \leq 0.22$ ($0 \leq y' / x \leq 1.1$)となるように、Co-W仮焼体粉末を添加し、その後は実施例5と同様にして焼結体を作製した。

【0131】得られた焼結磁石について、その B_r 、および H_{cJ} を測定した。その測定結果を図5に示す。図5から明らかなように、 $0.2 \leq y' / x \leq 0.8$ の範囲で H_{cJ} が、 $0.2 \leq y' / x \leq 1.0$ の範囲で B_r が向上していることがわかる。

【0132】上記方法と同様にして、Ni-W仮焼体磁石粉末、Mn-W仮焼体磁石粉末、およびZn-W仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、同じ y' / x の範囲で、Ni-W仮焼体磁石粉末、およびMn-W仮焼体磁石粉末添加ではCo-W仮焼体粉末と同様の結果が、Zn-W仮焼体磁石粉末添加では B_r の向上が確認された。

【0133】(実施例8) $(1-x)SrO \cdot (x/2)La_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ の組成において、 $x = 0.$

2、 $4.6 \leq n \leq 7.0$ となるように配合した以外は、実施例5と同様にして仮焼体磁石粉末を作製し、この仮焼体磁石粉末から、実施例5のサンプル8と同様にして焼結体を作製した。

【0134】得られた焼結磁石について、その B_r 、および H_{cJ} を測定した。その測定結果を図6に示す。図6から明らかなように、 $5.0 \leq n \leq 6.5$ の範囲で B_r 、および H_{cJ} が向上していることがわかる。

【0135】上記方法と同様にして、Ni-W仮焼体磁石粉末、Mn-W仮焼体磁石粉末、およびZn-W仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、同じ n の範囲で、Ni-W仮焼体磁石粉末、およびMn-W仮焼体磁石粉末添加ではCo-W仮焼体磁石粉末と同様の結果が、Zn-W仮焼体磁石粉末添加では B_r の向上が確認された。

【0136】(実施例9) まず、空気透過法による平均粒度が $1.0 \mu m$ 程度になるまで微粉碎した以外は実施例1のサンプル1と同様にして微粉碎スラリーを作製した。この後、乾燥、解砕を行い、 $500^\circ C \sim 1200^\circ C$ で熱処理を行って、フェライト磁石粉末を作製した。

【0137】得られた粉末の B_r 、および H_{cJ} を試料振動式磁力計(VSM)で測定した。その結果を図7に示す。図7から、 H_{cJ} は $1100^\circ C$ 以下の熱処理で増加し、この温度以上では低下することがわかる。一方、磁化は約 $1000^\circ C$ までは保磁力とともに上昇するが、この温度以上では低下することがわかる。

【0138】また、空気透過法による平均粒度が $1.0 \mu m$ 以上となるまで微粉碎した以外は実施例5のサンプル8と同様にして微粉碎スラリーを作製し、上記方法と同様に検討を行ったところ、上記と同様の結果が得られた。

【0139】上記のフェライト磁石粉末からモーター用の形状のボンド磁石を作製し、これを従来の材質のボンド磁石に代えてモーター中に組み込み、定格条件で作動させたところ、良好な特性を得た。また、そのトルクを測定したところ、従来の材質のボンド磁石を用いたモーターに比べて上昇していた。

【0140】上記のフェライト磁石粉末を、磁気記録媒体に使用したところ、高出力で高い S/N が得られた。

【0141】(実施例10) CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、および Al_2O_3 を表3に示すように添加して、微粉碎を行った以外は実施例1のサンプル1と同様にして、焼結体を作製した。得られた焼結磁石の B_r 、および H_{cJ} の測定結果を表3に示す。

【0142】

【表3】

27			28		
CaO (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Cr ₂ O ₃ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	B _r (T)	H _{oJ} (kA/m)
0.3	0.3	0	0	0.438	327
0.6	0.3	0	0	0.443	324
0.6	0.45	1.0	1.0	0.427	355
0.6	0.45	0	0	0.443	329
0.6	0.45	0.5	0.5	0.436	347

【0143】（実施例11）Co原料としてCoO粉末の代わりにCo(OH)₂粉末を用いた以外は実施例4と同様にして焼結体を作製し、得られた焼結磁石についてそのB_r、およびH_{oJ}を測定した。その測定結果を図8に示す。図8から明らかなように、CoO粉末の代わりにCo(OH)₂粉末を用いた方が優れた特性が得られた。Co(OH)₂粉末を用いた場合、特にn>6の範囲で優れた特性が示されている。その他の元素M(Ni、Mn、Zn)についても同様な結果が得られる。

【0144】また、Co原料としてCoO粉末の代わりにCo(OH)₂粉末を用いた以外は実施例8と同様にして焼結体を作製し、上記方法と同様に検討を行ったところ、その他の元素M(Ni、Mn、Zn)とともに上記と同様の結果が得られた。

【0145】また、以下の各サンプル15～23を作製して、得られた焼結磁石についてそのB_r、およびH_{oJ}を測定した。その測定結果を表4に示す。各サンプルの焼結磁石は実施例1のサンプル1と同様にして作製した。

【0146】サンプル15：Sr原料としてSrCO₃の一部にSrSO₄を0.5重量%添加した。

【0147】サンプル16：Sr原料としてSrCO₃の一部にSrSO₄を1.0重量%添加した。

【0148】サンプル17：Sr原料としてSrCO₃の一部にSrSO₄を2.0重量%添加した。

【0149】サンプル18：M型フェライト仮焼体磁石粉末を作製するための各種原料粉末を配合する際にH₂BO₃を0.2重量%添加した。

【0150】サンプル19：M型フェライト仮焼体磁石粉末を作製するための各種原料粉末を配合する際にH₂BO₃を0.5重量%添加した。

【0151】サンプル20：M型フェライト仮焼体磁石粉末を作製するための各種原料粉末を配合する際にH₂BO₃を1.0重量%添加した。

【0152】サンプル21：Co原料としてCoO粉末の代わりにCo(OH)₂粉末を用い、かつSr原料としてSrCO₃の一部にSrSO₄を1.0重量%添加した。

【0153】サンプル22：Co原料としてCoO粉末の代わりにCo(OH)₂粉末を用い、かつM型フェライト仮焼体磁石粉末を作製するための各種原料粉末を配合する際にH₂BO₃を0.5重量%添加した。

【0154】サンプル23：Co原料としてCoO粉末の代わりにCo(OH)₂粉末を用い、かつM型フェラ

イト仮焼体磁石粉末を作製するための各種原料粉末を配合する際にH₂BO₃を0.5重量%添加し、Sr原料としてSrCO₃の一部にSrSO₄を1.0重量%添加した。

【0155】

【表4】

サンプル	J _e (T)	B _r (T)	H _{oJ} (kA/m)
15	0.447	0.434	360
16	0.446	0.433	352
17	0.442	0.430	355
18	0.447	0.434	349
19	0.448	0.434	347
20	0.445	0.432	345
21	0.447	0.434	352
22	0.447	0.434	349
23	0.448	0.434	351

【0156】

【発明の効果】本発明によれば、Laを必須とする元素RでSrなどの一部を置換した六方晶のM型マグネトプランバイト構造フェライトに対し、スピネル型構造フェライト、六方晶のW型マグネトプランバイトフェライトを添加することにより、低い製造コストを達成しながらも、フェライト磁石の磁気特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(1-x)SrO·(x/2)La₂O₃·nFe₂O₃+yCoFe₂O₄で表される本発明による焼結磁石(0≤x≤0.5、0≤y≤0.25、y/x=0.5、n=5.8)について、組成比xと残留磁束密度B_r、および保磁力H_{oJ}との関係を示すグラフである。

【図2】(1-x)SrO·(x/2)La₂O₃·nFe₂O₃+yCoFe₂O₄で表される本発明による焼結磁石(x=0.2、0≤y≤0.22、0≤y/x≤1.1、n=5.8)について、組成比y/xと残留磁束密度B_r、および保磁力H_{oJ}との関係を示すグラフである。

【図3】(1-x)SrO·(x/2)La₂O₃·nFe₂O₃+yCoFe₂O₄で表される本発明による焼結磁石(x=0.2、y=0.1、y/x=0.5、4.6≤n≤7.0)について、組成比nと残留磁束密度B_r、および保磁力H_{oJ}との関係を示すグラフである。

【図4】(1-x)SrO·(x/2)La₂O₃·nFe₂O₃+(y'/2)SrCo₂Fe₁₆O₂₇で表される

本発明による焼結磁石 ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y' \leq 0.25$, $y'/x = 0.5$, $n = 5.8$) について、組成比 x と残留磁束密度 B_r 、および保磁力 H_{cj} との関係を示すグラフである。

【図5】 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + (y'/2)\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ で表される本発明による焼結磁石 ($x = 0.2$, $0 \leq y' \leq 0.22$, $0 \leq y'/x \leq 1.1$, $n = 5.8$) について、組成比 y'/x と残留磁束密度 B_r 、および保磁力 H_{cj} との関係を示すグラフである。

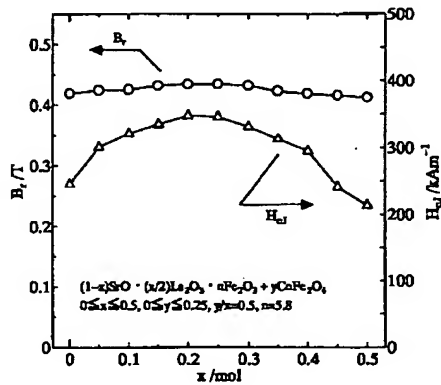
【図6】 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + (y'/2)\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ で表される本発明による焼結磁石 ($x = 0.2$, $y' \neq 0.1$, $y'/x = 0.5$, $4.6 \leq n \leq 7.0$) について、組

成比 n と残留磁束密度 B_r 、および保磁力 H_{cj} との関係を示すグラフである。

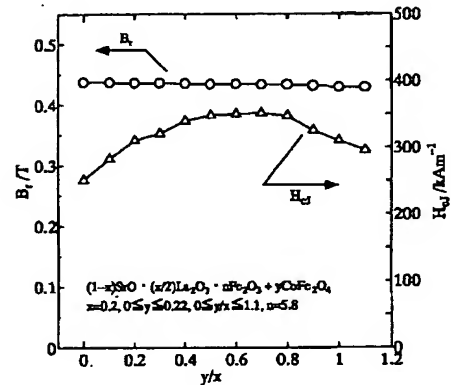
【図7】 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ で表される本発明によるフェライト磁石粉末 ($x = 0.2$, $y = 0.1$, $y/x = 0.5$, $n = 5.8$) について、熱処理温度と残留磁束密度 B_r 、および保磁力 H_{cj} との関係を示すグラフである。

【図8】 Co原料にCo(OH)₂を用いて作製した $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ で表される本発明による焼結磁石 ($x = 0.2$, $y = 0.1$, $y/x = 0.5$, $4.6 \leq n \leq 7.0$) について、組成比 n と残留磁束密度 B_r 、および保磁力 H_{cj} との関係を示すグラフである。

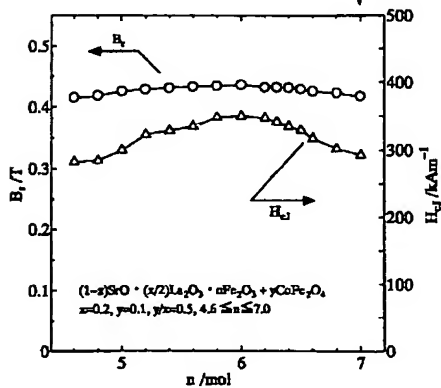
【図1】



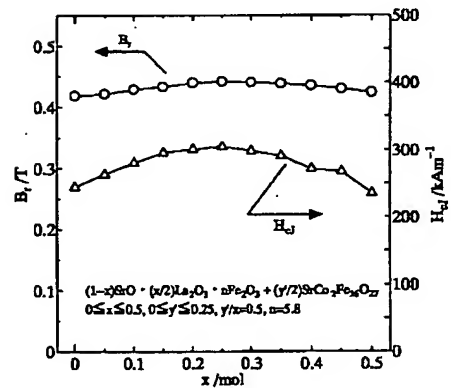
【図2】



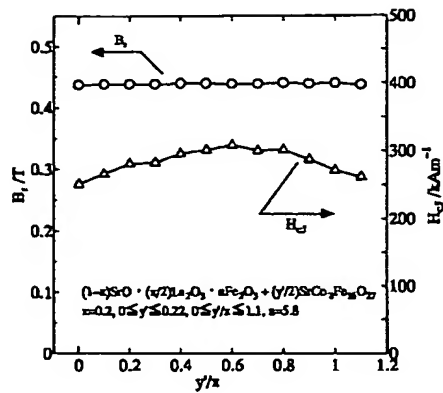
【図3】



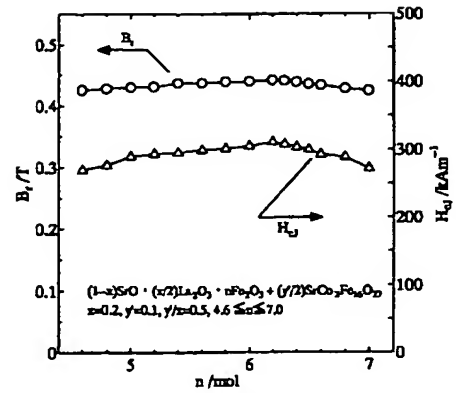
【図4】



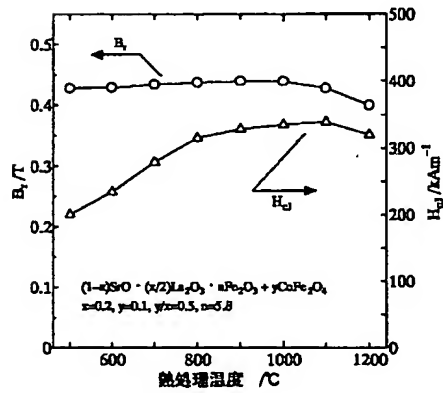
【図 5】



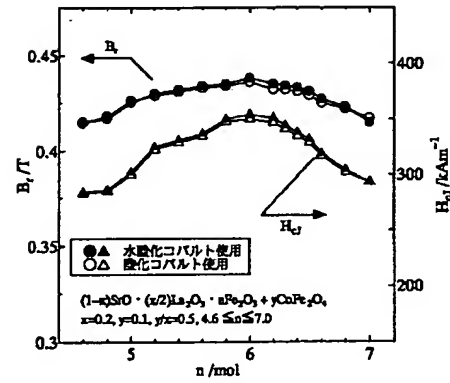
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 豊田 幸夫
 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目15番17号
 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

F ターム(参考) 4G018 AA08 AA09 AA10 AA11 AA12
 AA13 AA21 AA22 AA23 AA25
 AA27 AA28 AA31 AA34 AA37
 AB04 AC01 AC03 AC22
 5E040 AB04 AB09 BD01 HB01 HB17
 5E062 CC05 CD05 CG02 CG03